Express Mail Label No.: EL988083418US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT:	DONG GYU KIM, ET AL.)
FOR:	COMPLEX SALT FOR ANTI-SPOTTING))

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Dear Commissioner:

Enclosed herewith is a certified copy of Korean Patent Application No. 2002-0054938 filed on September 11, 2002. The enclosed Application is directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicant hereby claims the benefit of the filing date of September 11, 2002, of the Korean Patent Application No. 2002-0054938, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

Bv:

Registration No. (Please see attached)

Cantor Colburn LLP 55 Griffin Road South Bloomfield, CT 06002

Telephone: (860) 286-2929 PTO Customer No. 23413

Date: September 10, 2003

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number:

Korean Patent 2002-0054938

Date of Application:

11 September 2002

Applicant(s):

CJ Corp.

26 August 2003

COMMISSIONER

Print Date: 2003/08/30

[Bibliography]

[Document Name] Change to informative data of applicant

[Receiver] Commissioner [Filing Date] 25 October 2002

[Applicant]

[Name] CJ Corporation [Applicant code] 1-1998-003466-9

[Items to be changed]

[Changed Item] Korean Name

[Before change] Cheil Jedang Corporation

[After change] CJ Corporation

[Items to be changed]

[Changed Item] English Name

[Before change] Cheil Jedang Corporation

[After change] CJ Corporation

[Items to be changed]

[Changed Item] Registered Seal

[Before change]
[After change]

[Purpose] We notice as above according to Art. 9 of the Patent Law, Art. 12

of the Utility Model Law, Art. 28 of the Design Law and Art. 23 of

the Trademark Law.



This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

원

10-2002-0054938

Application Number

녀

2002년 09월 11일 SEP 11, 2002

Date of Application

출 Applicant(s)

씨제이 주식회사 CJ Corp.



인

26 80 2003

일



【서지사항】

【서류명】 출원인정보변경 (경정)신고서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 20021025

【출원인】

【명칭】 씨제이 주식회사

【출원인코드】 119980034669

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 한글 성명(명칭)

【변경(경정)전】 제일제당주식회사

【변경(경정)후】 씨제이 주식회사

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 영문 성명(명칭)

【변경(경정)전】 CHEIL JEDANG CORPORATION

【변경(경정)후】 CJ Corp.

【변경(경정)사항】

【변경(경정)항목】 인감

【변경(경정)전】

【변경(경정)후】

【취지】 특허법시행규칙 제9조·실용신안법시행규칙 제12조·

의장법시행규칙 제28조 및 상표법시행규칙 제23조의

규정에 의하여 위와 같이 신고합니다.

【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0010

【제출일자】 2002.09.11

【국제특허분류】 C09B

【발명의 명칭】 염착 얼룩 방지 세탁용 착염

【발명의 영문명칭】 Complex salt for detergent to prevent spotting

【출원인】

【명칭】 제일제당 주식회사

【출원인코드】 1-1998-003466-9

【대리인】

【성명】 이영필

[대리인코드] 9-1998-000334-6

【포괄위임등록번호】 2000-021089-8

【대리인】

【성명】 이태호

【대리인코드】9-1998-000335-2【포괄위임등록번호】2002-008457-9

【대리인】

【성명】 오국진

【대리인코드】9~1999-000562-6【포괄위임등록번호】2002-049689-9

【발명자】

【성명의 국문표기】 김동규

【성명의 영문표기】KIM,Dong Gyu【주민등록번호】651120-1090323

【우편번호】 420-010

【주소】 경기도 부천시 원미구 심곡동 446-12

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 손영기

【성명의 영문표기】 SOHN, Young Ki

[주민등록번호] 710603-1025025

【우편번호】 138-796

【주소】 서울특별시 송파구 잠실6동 장미아파트 4동 402호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박장혁

【성명의 영문표기】 PARK, Jang Hyuck

[주민등록번호] 731123-1031513

[우편번호] 132-813

【주소】 서울특별시 도봉구 도봉1동 562-3, 28/7

[국적] KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 최원철

【성명의 영문표기】CHOI, Won Chul【주민등록번호】710814-1055627

【우편번호】 407-060

【주소】 인천광역시 계양구 작전동 912-4 롯데아파트 514동

606호

[국적] KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 주경식

【성명의 영문표기】J00,Kyung Sik【주민등록번호】580629-1030711

【우편번호】 405-768

【주소】 인천광역시 남동구 만수6동 현대아파트 101동 103

호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이동탁

【성명의 영문표기】LEE, Dong Tak【주민등록번호】530828-1670812

【우편번호】 158-751

【주소】 서울특별시 양천구 목6동 목동아파트1단지 131동

206호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 정윤택

【성명의 영문표기】 JUNG,Yun Taek

【주민등록번호】 690606-1472129

【우편번호】 150-082

【주소】 서울특별시 영등포구 도림2동 한라아파트 101동

902호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조

의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인이대호 (인) 대리인

오국진 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 8 면 8,000 원

 【우선권주장료】
 0
 건
 0
 원

 【심사청구료】
 6
 항
 301,000
 원

【합계】 338,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

[요약]

본 발명은 손세탁 또는 세탁 전처리를 위한 담금시 등 정치상태에서는 광표 백성분과 양이온성 계면활성제와의 반응으로 형성된 착염이 물에 용해되지 않고 따라서 광표백성분이 섬유의 올 속으로 염착되어 얼룩이 생기는 것을 억제하고, 반면 세탁기 등에 의한 교반 조건 하에서는 광표백성분과 양이온성 계면활성제와의 착염이 균일하고 신속하게 용해되어 광표백성분이 섬유에 부착됨으로써 표백 및 세척을 수행할 수 있는 염착얼룩 방지 세탁용 착염에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

염착 얼룩 방지 세탁용 착염 {Complex salt for detergent to prevent spotting}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1에 따라 제조된 착염 제조물의 흡광도를 나타내는 도면이고,

도 2는 실시예 2에 따라 제조된 착염 제조물의 흡광도를 나타내는 도면이고

도 3은 실시예 3에 따라 제조된 착염 제조물의 흡광도를 나타내는 도면이고

도 4는 비교를 위하여 아연 프탈로시아닌 테트라설포네이트(Zinc phthalocyanine tetrasulfonate) 나트륨염 수용액의 흡광도를 나타내는 도면이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 음이온성 치환기를 가진 수용성 광표백 성분과 양이온성 계면활성제가 반응하여 생성된, 염착얼룩을 발생시키지 않는 세탁용 착염에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 손세탁 또는 세탁 전처리를 위한 담금시 등 정치상태에서

는 광표백성분이 양이온성 계면활성제와 착염을 형성하여 용해되지 않으므로 섬유와 화학적으로 반응하지 않게 됨으로써 광표백성분이 섬유의 올 속으로 염착되어 얼룩이 생기는 것이 억제되고, 세탁기 등에 의한 교반 조건 하에서는 그 착염이 균일하고 신속하게 용해되어 광표백성분이 섬유에 부착됨으로써 표백 및 세척을 원활히 수행할 수 있는 세탁용 착염에 관한 것이다.

- 일반적으로 세탁용 세제에의 사용에 적합한 광표백성분으로는 금속 포르피린(metallo porphrin)류, 금속 프탈로시아닌(metallo phthalocyanine)류, 금속 나프탈로시아닌(metallo naphthalocyanine)류 등을 이용한 물질들이 현재 활발하연구되고 있다.
- 원래 모핵(parent ring)에 수소만 붙어 있는 금속 포르피린(metallo porphrin), 금속 프탈로시아닌(metallo phthalocyanine)과 금속 나프탈로시아닌(metallo naphthalocyanine)은 색을 나타내는 안료로 사용되며, 세탁용으로는 아무런 효과가 없다.
- 《》 이러한 화합물을 표백 및 세탁용으로서 사용하기 위한 방법으로, 유럽특허 0553607호, 0553608호, 0596184, 0596186, 0596187호, 0692947호 등에 기재된 방법이 있다. 이러한 방법들은 친수성 치환기를 상기 화합물들의 모핵(parent ring)에 붙여 물에 녹을 수 있도록 한 것들이다. 일반적으로 이러한 친수성 치환기들은 모핵에 3개 또는 그 이상 치환시킨다.
- 이국 특허공보 제 3,927,967호에는 입상세제로서 사용하기 위한 아연 프탈로시아닌 설포네이트와 같은 광활성제의 용도가 기술되어 있다.

이러한 광표백 성분은 가시광 범위에서 전자기 방사선을 흡수할 수 있으며 직물에 표백작용을 부여하는 형태로 흡수된 에너지 양자를 방출할 수 있다. 에너 지 양자는 산화적으로 활성인 단일상(siglet) 산소를 생성하는 것으로 간주된다. 아연 프탈로시아닌 설포네이트 및 알루미늄 프탈로시아닌 설포네이트와 같은 특 정한 광활성화제는 과립상 세제 조성물 분야에서 상업적으로 적용 가능함이 판명 되었다.

그러나, 상기와 같이 수용성 치환기를 가진 금속 포르피린(metallo porphrin), 금속 프탈로시아닌(metallo phthalocyanine), 금속 나프탈로시아닌 (metallo naphthalocyanine)류 등의 물질들은, 세제 조성물 중에 사용할 경우, 특정 세탁조건에서 광표백성분 염료 색깔인 녹색에서 청색을 띠는 염료 얼룩을 세탁물에 발생시킨다. 이러한 얼룩은 특히, 손세탁시, 또는 세탁기기에서 세제를 충분히 용해시키지 않은 채 세탁물을 장시간 담가둘 경우, 빈번히 발생된다.

즉, 광표백 성분인 수용성 치환기를 가진 금속 포르피린(metallo porphrin), 금속 프탈로시아닌(metallo phthalocyanine), 금속 나프탈로시아닌 (metallo naphthalocyanine)류 등의 화합물은 녹색에서 청색까지의 색깔을 띠는 염료로서의 원래의 기능을 동시에 가지고 있으므로, 면, 레이온 또는 실크와 같은 천연섬유 계통에는 수소결합과 반데르발스힘(van der Waals force)에 의해 섬유를 쉽게 염착시키게 된다. 즉 많은 소비자들이 손 세탁을 하기 위해, 또는 세탁 전처리로서, 옷감을 세제액에 담그어 둘 때, 광표백성분이 함유된 세제를 충분히 용해시키지 않은 채로 옷감을 넣어 장시간 방치하는데, 이러한 조건에서는 광표백성분이 물층으로 녹아 나오면서 동시에 섬유 속으로도 염착되게 되어 광표

백성분 특유의 녹색에서 청색까지의 색깔을 띠는 얼룩으로 육안에 나타나게 되므로 일반 소비자들의 불만을 얻기 쉽다.

이러한 염착의 문제로 인하여, 상기 광표백 성분들은 실제로 세탁용 세제, 특히 입상세제에 첨가함에 있어서, 광표백 효과를 거의 나타내지 못하는 아주 적은 함량으로만 첨가하여 왔다.

한국 특허공보 제96-14750호에는 광표백성분의 담체로서 비이온성 계면활성 제에 용해되지 않는 캡슐화 물질로서 미세캡슐화하여 냉수에 신속히 용해되도록한 것이 기재되어 있다. 하지만 이 방법과 같이 광표백성분을 신속히 용해시키는 것만으로는 직접염료로서의 광표백성분의 특징인 섬유와의 친화성을 감안할 때,염착의 문제를 해결할 수 있는 완벽한 해결책이 되지 못함은 물론 배합 조건 및세탁조건에 따라서는 오히려 얼룩을 증가시킬 가능성도 있다. 본 발명자들의 실험결과로는 실제로 이러한 방법으로 시판되는 미세캡슐 제품들은 염착 얼룩이 생기는 것으로 나타났다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<16>본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 광표백성분이 정치 상태에서는 물에 녹지 않도록 함으로써, 섬유와 화학적 반응을 방지할 수 있고, 일반세탁기의 와류나 교반 조건에서는 광표백 성분이 신속하고 균일하게 용해되어 섬유에 강하게 흡착되게 함으로써 세탁 후의 일광 건조 조건에서 우수한 광표백 작용을 할 수 있도록 하는 광표백용 착염 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
【발명의 구성 및 작용】

- <17> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 수용성 음이온성 치환기를 가진 광표백 성분과 양이온성 계면활성제가 반응하여 생성되고, 광표백 성분으로 인한 염착얼룩을 유발하지 않는 세탁용 착염을 제공한다.
- <18> 상기 양이온성 계면활성제는 상기 광표백 성분과 반응하여 비수용성 착염을 형성하는 것을 특징으로 하며, 이러한 양이온성 계면활성제는 하기 화학식 1, 2, 3 또는 4로 표시되는 4급 암모늄을 사용하는 것이 바람직하다.

(식중, R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 8~22개의 알킬기 또는 알케닐기이며, R₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 1~4개의 알킬기이고, X는 할로겐원자, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 또는 메틸설페이트를 나타낸다)

<22> (식중, R₁ 및 X는 상기 정의한 바와 같다)

<23> 【화학식 3】
$$\begin{bmatrix} R_4 \\ R_3 - N - R_5 \\ R_6 \end{bmatrix}^+ X^-$$

(식중, R₃은 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 22개의 알킬기 또는 알케닐기이며, R₄는 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 22개의 알킬기 또는 알케닐기이며, R₅와 R₆는 탄소수 1 내지 4개의 알킬기이며, X는 할로겐원자, 아 세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 또는 메틸설페이트를 나타낸다)

본 발명의 양이온성 계면활성제로서 바람직하게 사용될 수 있는 상기 화학식 1의 화합물은 4급 암모늄 화합물의 에스테르, 소위 에스테르쿼트(esterquat)인데, 이는 카르복실 그룹에 의해 차단된 하나 이상의 장쇄 소수성 알킬 또는 알케닐 그룹을 갖는다. 이러한 화합물은 공지된 화합물로서, 예를 들면 유럽공개특허공보 제0239910호 또는 국제특허공개공보 W095/24460호에 기재되어 있는 것을들 수 있고, 대표적으로 메틸트리에탄올암모늄 메틸설페이트 디올레일에스테르등이 있다.

본 발명에 사용하기 적합한 상기 화학식 3의 화합물의 구체적인 예로서는 텔로우 트리메틸 암모늄 클로라이드; 디탤로우 디메틸 암모늄 클로라이드; 디탤 로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트; 디헥사데실 디메틸 암모늄 클로라이드; 디(수소화 탤로우)디메틸 암모늄 클로라이드; 디옥타데실 디메틸 암모늄 클로라이드 ; 디스테아릴디메틸암모늄클로라이드; 디이코실 디메틸 암모늄 클로라이드; 디도 코실 디메틸 암모늄 클로라이드; 디(수소화 탤로우)디메틸 암모늄 메틸 설페이트; 디헥사데실 디에틸 암모늄 클로라이드; 디헥사데실 디메틸 암모늄 아 세테이트; 디탤오우 디프로필 암모늄 포스파이트; 디탤로우 디메틸 암모늄 니트 레이트; 및 디(코코넛-알킬)디메틸 암모늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선 택된 하나 이상을 포함한다.

본 발명에서의 또 다른 필수적인 성분은 음이온성 치환기를 가진 수용성 광 표백성분이다. 본 발명에서 고려되는 세제 조성물로 사용 가능한 모핵에 음이온 성 치환기를 가진 수용성 광표백성분의 예로서는 유럽특허 0553607호,

0553608호, 0596184호, 0596186호, 0596187호, 또는 0692947호에 기재되어 있는 것들로서 양이온성 계면활성제와 착염을 형성할 수 있는 음이온성 치환기를 가진 것들이다.

이들은 통상적으로 세제에 사용되는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수용성 음이온성 치환기를 가진 금속 포르피린류, 금속 프탈로시아닌류와 금속 나프탈로시아닌류를 예로 들 수 있다. 바람직한 것은 음이온성 치환기를 가진수용성 금속 프탈로시아닌류이며, 보다 바람직하게는 아연 프탈로시아닌설포네이트와 알루미늄 프탈로시아닌설포네이트를 단독 또는 혼합한 것이다.

<30> <u>착염의 제조방법</u>

- 시 비수용성 광표백성분의 착염은 음이온성 치환기를 가진 광표백 성분, 및 상기 광표백 성분과 비수용성 착염을 형성할 수 있는 양이온성 계면활성제만을 사용하여 착염이 얻어지게 할 수도 있으나, 보다 바람직하게는 광표백성분 또는 양이온성 계면활성제 또는 생성된 착염중 하나 이상을 용해시킬 수 있는 용매하에서 반응시켜 얻어진다.
- 음이온성 치환기를 가진 광표백성분의 1몰에 대하여 상기 광표백 성분과 착염을 형성하는 양이온성 계면활성제의 평균 몰수로서 1몰 내지 100몰, 바람직하게는 모핵의 음이온성 치환기 전체 착염이 가능하도록 광표백성분 1몰당 양이온성 계면활성제의 평균몰수로서 4몰 내지 40몰이며, 상기 양이온 계면활성제 또는 광표백 성분 또는 착염중 하나를 용해시킬 수 있는 용매하에서 반응시켜서 얻어진다.

본 발명에 적합한 용매로서는 통상적으로 세제의 제조시에 사용되는 것이라면 특별한 한정 없이 사용할 수 있으나 바람직한 용매로서는 상기 광표백 성분 또는 양이온성 계면활성제 또는 생성된 착염 중 하나 이상을 용해 또는 가용화시킬 수 있는 것이 좋다. 이와 같은 용매의 예로는 물; 에탄올, 프로판을, 이소프로판을 등의 저급알콜류; 글리세롤, 프로필렌글리콜 등의 다가알콜류; 데실 폴리글루코스, 도데실폴리글로코스 등의 알킬 폴리글리코사이드류; 탄소수 12개 이상의 고급지방족 알콜; 지방산; 폴리옥시에틸렌; 및 비이온성 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<34> 본 발명에서 용매의 양은 착염의 반응시간 및 생성율과 입상세제에 적용하는 방법을 고려하여 결정할 수 있으며, 적합한 용매의 양은 광표백성분과 양이온성 계면활성제를 포함한 전체 중량중에서 5 내지 95중량%가 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 내지 90중량%, 더욱 더 바람직하게는 20 내지 90중량%이다.

<35> 이렇게 생성된 착염은 반응전의 광표백성분이 가지고 있는 수용성을 완전히 또는 거의 잃게 되어 물보다는 클로로포름 또는 디클로로메탄같은 비극성 유기 용매에 훨씬 더 잘 녹는 성질을 갖게 된다.

본 발명에서 용매로서 특히 바람직한 것은 비이온성 계면활성제인데, 고려되는 비이온 계면활성제로는 오염직물 세척용 세제로서 유용하다고 알려진 어떠한 것이라도 좋다. 적합한 비이온 계면활성제는 상업상 구입 가능하며 산화에틸렌 또는 상응되는 반응체 및 반응성-수소 소수성 화합물의 축합으로부터 유도된다. 소수성 유기화합물은 지방족, 방향족 또는 헤테로 고리화합물일 수 있으나,지방족 및 방향족 화합물의 혼합물이 바람직하다.

<37> 바람직한 유형의 소수성 화합물은 고급 지방족 알콜 및 알킬페놀이지만, 카르복실산, 카르복스아미드, 메르캅탄, 설폰아미드 등과 같은 다른 화합물도 사용될 수 있다.

<38> 고급알킬페놀 또는 고급 지방 알콜과의 산화에킬렌 축합물은 바람직한 유형 의 비이온 화합물이다.

보통 소수성 성분은 적어도 약 6개, 바람직하게는 적어도 약 8개의 탄소원자를 함유해야 하며, 그의 바람직한 탄소수 범위는 약 8 내지 22이며, 특히 지방족 알콜의 경우에는 10 내지 18개의 탄소원자, 고급알킬페놀의 경우에는 12 내지 20개의 탄소원자를 함유할 수 있다. 산화알킬렌의 양은 소수성 성분에 따라 상당히 변화할 수 있으나, 일반적인 지침 및 규칙으로서 소수성 성분 1몰당 적어도약 3몰 내지 200몰, 바람직하게는 약 5 내지 50몰의 산화알킬렌은 원하는 용해성 및 세척성능 또는 다른 성분과의 양립성을 제공할 것이다.

(40) 바람직한 유형의 비이온 계면활성제는 하기 화학식 4 또는 5의 화합물로 나타낼 수 있다.

<41> 【화학식 4】

 $R_7O(CH_2CH_2O)_mH$

<42> (식중, R₇은 탄소수 약 8 내지 22인 1차 또는 2차 알킬이고, m은 5 내지 50 의 정수이다)

<44> (식중, R₈은 탄소수 4 내지 12인 1차 또는 2차 알킬이고, n은 5 내지 50의 정수이다)

- <45> 상기 화학식 4의 화합물에 있어서, R₇은 탄소수 약 8 내지 22인 1차 또는 2 차 알킬을 나타내며, 탄소수 10 내지 18의 1차 또는 2차 알킬이 바람직하며, 탄소수 12 내지 15의 1차 또는 2차 알킬과 그의 혼합물이 더욱 바람직하다.
- <46> 상기 화학식 5의 화합물에 있어서, R₈은 탄소수 4 내지 12인 1차 또는 2차 알킬을 나타내고, 탄소수 8 내지 12의 1차 또는 2차 알킬이 바람직하며, 탄소수 8 및 9의 옥틸, 이소옥틸 및 노닐이 더욱 바람직하다.
- 생기 화학식 4의 화합물을 제조할 수 있는 바람직한 알콜의 예로써 라우릴 알콜, 미리스틸알콜, 세틸알콜, 스테아릴알콜과 올레일알콜 및 이들의 혼합물이 있다. 상기 화학식 5의 비이온 계면활성제의 전형적인 예는 5 내지 11몰의 산화 에틸렌과 축합된 라우릴알콜이다. 상기 화학식 6의 비이온 계면활성제의 전형적 인 예는 3 내지 8몰의 산화에틸렌과 축합된 이소옥틸페놀 또는 노닐페놀이다.
- <48> 그 외에 사용될 수 있는 비이온 계면활성제의 예로는 유기산, 예컨대 고급 지방산, 로진산, 톨유산, 석유 산화생성물에서 유래된 산 등의 폴리옥시알킬렌 에스테르가 있다. 이들 에스테르는 산화에틸렌 또는 그의 상응물 약 3 내지 40몰 과 산성분내의 약 10 내지 22개의 탄소원자를 함유하는 것이 일반적이다.
- <49> 그 외의 다른 계면활성제로는 고급 지방산 아미드와의 산화알킬렌 축합물이다. 지방산기는 약 8 내지 22개의 탄소원자를 함유함이 일반적이며, 바람직한 실

예로서 약 3 내지 40몰의 산화에틸렌과 축합될 수 있다. 또한 그에 해당하는 카르복스 아미드와 설폰 아미드가 실질적인 상응체로서 사용될 수 있다.

<50> 이렇게 제조된 착염 제조물은 입상세제에 첨가되어 손세탁을 위한 담금시와 같은 정치상태에서는 광표백성분이 섬유의 올 속으로 염착되어 얼룩이 생기는 것을 억제하면서도 일반적인 세탁기의 교반 조건하에서는 균일하고 신속하게 용 해되어 섬유에 염착되어 표백 및 세척을 수행한다.

(51) 입상세제에 첨가되는 착염제조물의 함량은 총중량을 기준으로 하여 순수한 광표백성분을 0.001중량% 내지 0.5중량%를 함유한다. 보다 바람직하게는 0.001중량% 내지 0.1중량%를 함유한다.

<52> 착염의 입상세제에 대한 적용방법

상기와 같이 광표백 성분과 양이온성 계면활성제의 반응을 통해 얻어지는
 착염 제조물을 입상세제 조성물에 첨가하는 방법은 상기의 착염의 제조방법에서
제조한 착염 제조물을 그대로 회전드럼믹서(rotating drum mixer)나 콘베이어 벨
 트 이송상에 입상세제 조성물상에 노즐 분무하여 첨가하여 사용할 수 있고, 또는
 상기의 착염을 입자화하여 사용하는 것도 가능하다.

(54) 입자화하는 보다 구체적인 방법으로는 탄산염, 규산염, 결정성실리케이트, 실리카, 제올라이트 A, P, X형과 같은 흡유성 물질과 비이온계면활성제, 폴리옥 시에틸렌과 같은 바인더를 사용하여 상기에서 제조한 착염 제조물을 예컨대 리본 믹서(바우다달제), 나우다믹서(혼카와미크론제), V형 믹서(바우다달제), 헨셀믹서, 판페레타이저, 하이스피드믹서나 뢰드게믹서 등의 배치식 믹서 등이나

KETTEMIX REACTOR(BALLESTRA사제), FLEXO MIXER(호소가와 미크론제), 후로젯트믹서(바우딕스제) 등의 연속식 믹서 등을 사용하여 과립화할 수 있다.

- <55> 이렇게 제조된 착염의 과립물은 호퍼에 저장된 후에 연속식 세제생산공정의 경우 콘베어벨트상의 이송중인 입상세제에 위에 계량될 수 있다.
- 본 발명에 따른 착염을 포함하는 입상세제 조성물은 통상적인 세제 성분,
 즉 유기 계면활성제, 세척 증강제, 및 통상적인 세제 보조성분을 더 포함할 수
 있다. 상기 유기 계면활성제는 총 조성물에 대하여 1중량% 내지 60중량%의 농도
 로 존재할 수 있다.
- 본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸 등이 있다.
- 본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 22의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소아밀, 헥실, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 스테아릴 등이 있다.

본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 22의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 스테아릴 등이 있다.

본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 12의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소원자는 할로겐원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소아밀, 헥실, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 라우릴 등이 있다.

본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 22의 알케닐기는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 임의로 하나 이상의 헤테로원자에 의해 단절된 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의하나 이상의 수소 원자는 할로겐원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될 수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 알릴, 1-부테닐, 1-메틸-2-프로페닐, 4-펜테닐, 올레일 등을 들 수 있다.

본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 22의 알케닐기는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 포함하고, 임의로 하나 이상의 헤테로원자에 의해 단절된 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의하나 이상의 수소 원자는 할로겐원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미

노기 등으로 치환될 수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 올레일 등을 들 수 있다.

- <63> 이하, 본 발명을 다음과 같은 실시예에 따라서 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <64> 하기 실시예 1 내지 5의 세제 조성물은 하기 제조공정에 따라 제조하였다.
- <65> 실시예<u>1 : 착염의 제조(I)</u>
- 양이온계면활성제로서 화학식 1의 구조를 갖는 화합물인 메틸트리에탄올암모늄메틸설페이트 디올레일에스테르 1400그램을 폴리옥시에틸렌(EO=7mol)라우릴에테르 2300그램에 넣고 온도 60℃로 가열, 유지하여 완전히 용해한 후, 광표백성분으로서 16% 아연 프탈로시아닌 테트라설포네이트 나트륨염(Zinc phthalocyanine tetrasulfonate, sodium salt) 수용액 300g을 교반하면서 5분간적하하였다. 이때 진한 녹청색을 띠는 균일한 용액상이 얻어졌다.

<67> 실시예 2 : 착염의 제조(II)

양이온계면활성제로서 화학식 2의 구조를 갖는 화합물인 1-메틸-1-[(올레일아미도)에틸]-2-올레일-4,5-디하이드로이미다졸리늄 메틸설페이트 1000그램을 폴리옥시에틸렌(EO=7mol)라우릴에테르 2300그램에 넣고 온도 60℃로 가열, 유지하여 완전히 용해한 후, 광표백성분으로서 16% 아연 프탈로시아닌 테트라설포네이트 나트륨염(Zinc phthalocyanine tetrasulfonate, sodium salt) 수용액 300g을 교반하면서 5분간 적하하였다. 이때 진한 녹청색을 띠는 균일한 용액상이 얻어졌다.

<69> 실시예 3 : 착염의 제조(III)

ぐ70> 양이온계면활성제로서 화학식 3의 구조를 갖는 화합물인 디메틸디스테아릴 암모늄클로라이드 1400그램을 폴리옥시에틸렌(EO=7mol)라우릴에테르 2300그램에 넣고 온도 60℃로 가열, 유지하여 완전히 용해한 후, 광표백성분으로서 16% 아연 프탈로시아닌 테트라설포네이트 나트륨염(Zinc phthalocyanine tetrasulfonate, sodium salt) 수용액 300g을 교반하면서 5분간 적하하였다. 이때 진한 녹청색을 띠는 균일한 용액상이 얻어졌다.

<71> 실시예 4 : 착염의 확인

- <72> 상기 실시예 1 내지 3에서 얻어진 착염제조물에 대하여 다음의 시험방법으로 흡광도를 측정하였다.
- <73> 1. 실험기구 및 시약
- <74> 1) 분별 깔때기 300ml
- <75> 2) 클로로포름 (Merck, HPLC용)
- <76> 3) 물 (18Mohm으로 탈이온화, 밀리포어)
- <77> 4) 자기 교반기
- <78> 5) 비커 (200ml)
- <79> 2. 실험조건
- <80> 1) UV/Vis 분광광도계 : 휴렛펙커드 HP8452
- <81> 2) UV 스캐닝 범위 : 190 800nm
- <82> 3) UV 셀 : 1*2cm quartz cell

<83> 3. 실험결과

성기 실시예 1 내지 3에서 제조한 각각의 착염제조물 0.05그램을 100ml 탈이온수와 100ml 클로로포름 혼합액에 분산하여 분별 깔때기에서 혼합하여 분상추출을 하여 착염이 형성된 물질을 클로로포름 층으로 추출하여 UV 분광광도계에서 측정할 수 있도록 농도를 조절하여 분석한다.

<85> 각각의 형성된 착염에 대한 UV 스캐닝 분석결과는 도 1 내지 3에 나타내었다. 또한 비교를 위해 아연 프탈로시아닌 테트라설포네이트 나트륨염 수용액의 흡광도를 도 4에 나타내었다.

도 1 내지 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 착염 제조물의 스펙트럼은 원래의 수용성의 아연 프탈로시아닌 테트라설포네이트 나트륨염 수용액의
 UV 스펙트럼과는 약간의 차이를 나타내며 UV의 최대 흡광 파장의 변화가 있음을
 확인할 수 있었고, 착염의 용해성도 수용성이 아니고 클로로포름과 같은 비수용성
 성 용매에 용해도가 크다는 것을 확인하였다.

<87> 실시예 5 : 착염이 포함된 입상세제의 제조

<88> 상기 실시예에서와 같이 제조된 착염을 세제에 적용하기 위하여, 먼저 하기 표1의 조성을 갖는 입상세제를 제조하였다.

<89>



【丑 1】

성분	함량
선형 알킬벤젠 설포네이트	18
알파올레핀 알킬 설포네이트	14
폴리옥시 에틸렌 알킬에테르	3
탄산나트륨	28
망초	5
제올라이트 A	25
수분	6
형광증백제	0.5
효소	0.5

형광증백제는 Ciba Specialty Chemicals 사에서 제조된 상품명 Tinopal <90> CBS-X를 사용하였고, 효소는 NOVO Nordisk 사에서 제조된 상품명 Savinase 12T를 사용하였다.

상기와 같은 조성으로 제조된 입상세제에, 상기 실시예 1에서 얻어진 착염 <91> 제조물을, 하기 표 2에 기재된 중량비로 스프레이 노즐을 사용하여 분무하여, 착 염이 포함된 입상세제를 제조하였다.

<92>【班 2】

<93>

성분	A	В	С
표 1의 조성의 입상세제	99.5	98.5	97.5
실시예 1의 착염제조물	0.5	1.5	2.5

비교예 1 : 착염이 포함되지 않고 광표백성분만이 포함된 입상세제의 제조 본 발명의 착염의 효과와 단순한 광표백성분의 효과를 비교하기 위하여, 착 <94> 염이 포함되지 않고 광표백성분만이 포함된 입상 세제를 다음과 같이

제조하였다.

1020020054938

<95> 상기 실시예 1 중의 광표백성분인 아연프탈로시아닌 테트라설포네이트 나트륨염 16% 수용액 300그램을 폴리옥시에틸렌(EO=7mol)라우릴에테르 3700그램에 혼합한 후, 이 혼합물을 상기 실시예 5의 표 2의 조성을 갖는 입상세제에 하기 표 3에 기재된 중량비로 스프레이 노즐을 사용하여 분무하여, 광표백성분만이 함유된 입상세제를 제조하였다.

<96>【班 3】

성분	D	E	F
표 1의 조성의 입상세제	99.5	98.5	97.5
첨가량(%)	0.5	1.5	2.5

<97> 또한 시중 시판 입상세제와의 비교를 위해 Ariel Essential(프록터앤갬블사제), Ace(프록터앤갬블 사제)와 다음의 시험방법으로 비교평가하였다.

<98> 실험예

<99> 상기 실시예 5의 착염이 포함된 입상세제, 비교예 1의 광표백성분만이 포함된 입상세제, 및 광표백성분이 함유된 프록터앤갬블사의 시판 입상세제 Ariel Essential, Ace를 다음과 같은 조건으로 실험을 행하였다.

<100> (1)염착성 테스트

<101> 소비자의 잘못된 세탁습관조건에서의 섬유염착클레임 가능성을 실험하기 위해 다음과 같이 실험하여 그 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

<102> 백면포(6cm ×6 cm, 한국의류시험연구원 표준백면포) 3장을 겹쳐서 페트리디쉬에 넣은 후, 면포 위에 착염이 포함된 입상세제 실시예 3의 조성물, 착염제

조전의 광표백성분 함유 입상세제 비교예 1의 조성물, 시판 입상세제 각각의 세 제 10g을 골고루 뿌렸다.

수도물 100ml를 부은 후 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 12시간 동안 <103> 방치하였다. 각각의 시간이 경과하면 백면포를 흐르는 물에 헹구어 열풍건조기에 서 50℃, 30분동안 건조하였다.

염착의 정도는 다음과 같이 판정하였다. <104>

5점 : 윗면, 중간면, 밑면 모두 심하게 염착됨. <105>

4점 : 윗면은 심하게 염착되고 중간면은 염착되며 밑면은 조금 염착됨. <106>

3점 : 윗면은 염착되고 중간면은 조금 염착되고 밑면은 거의 염착되지 <107> 않음.

2점 : 윗면은 조금 염착되고, 중간면, 뒷면은 전혀 염착되지 않음. <108>

1점 : 윗면, 중간면, 뒷면 모두 전혀 염착되지않음 <109>

<110> 【丑 4】

염착성 테스트 결과						
 	조성물	30분	1시간	2시간	4시간	8시간
실시예 5의 입상세제	A	1	1	2	2	3
	В	1	1	2	2	3
	C	1	1	2	2	3
비교예 1의 입상세제	D	4	5	5	5	5
	E	5	5	5	5	5
	F	5	5	5	5	5
시판입상세제	Ariel	2	3	4	5	5
1 2 2 3 4 4	Ace	3	4	5	5	5
		·	·	^		

<111> . 상기 결과에서 광표백성분의 수용성 금속염이 양이온 계면활성제로 치환된 착염의 경우 입상세제 조성물에서의 광표백성분의 함량에 무관하게 우수한 염착 얼룩 방지효과가 있음을 알 수 있다.

<112> (2) 광표백성분 효과테스트

<113> 소수성인 착염을 적용한 입상세제와 친수성인 광표백성분을 적용한 입상세 제에 대한, 일반 세탁조건에서의 섬유에 대한 광표백성분의 흡착정도 및 용해성 등을 평가하기 위해 광표백성분에 대한 효과를 다음과 같이 테스트하였다.

- 지험하고자 하는 표백력 시험용 시험포 (BC-1)를 7次cm로 제단하고, 세척력 시험기(Terg-o-tometer)를 사용하여 세제 표준사용량(0.67g/L)으로 10분간 세척. 세척 조건은 온도 25°C, 교반기 회전수 120rpm으로 하여 10분간 세척하였다. 세척 후물 1L로 3분간 2회 헹굼을 반복한 후, 각각의 오염포를 백열전구 17000 LUX 정도의 조명하에 정치시킨 후 2시간 건조시키며, 건조 동안 10분 간격으로 충분한 수분을 살포하고, 건조 후 각각의 시험포를 색차계(DataColor International사제, SF500 기종)를 사용하여 세척 전과 세척 후의 Y 값의 변화를 측정하였다.
- <115> 광표백성분의 반복세탁에서의 효과를 측정하기 위해 5회 반복 세탁 후 평가하였다.
- <116> 또한 비교를 위해 세제없이 물만으로 세척한 것과 광표백성분이 함유되지 않은 세제 단독으로 세탁 후 평가하였다.

1020020054938

<117>【丑 5】

광표백효과 테스트 결과(암소 건조	테스트 결	<u> </u> 결과)				
구분	조성물	1회	2회	3회	4회	5회
실시예 5의 입상세제	Α	0.65	1.45	3.65	4.85	6.15
	В	0.68	1.50	3.36	4.89	6.20
	С	0.62	1.49	3.45	4.86	6.12
비교예 1의 입상세제	D	0.63	1.53	3.52	4.98	6.03
	Е	0.64	1.49	3.46	5.03	6.26
,	F	0.68	1.52	3.36	5.01	6.23
세제없이 물만으로 세척		0.42	.95	2.11	3.19	4.40
광표백성분이 첨가되지 않은		0.62	1.33	2.50	4.02	5.40

<118> 【班 6】

	소성물	1의	2의	3의	4외	2월
실시예 5의 입상세제	A	0.81	2.65	5.36	7.98	10.52
	В	0.83	2.82	5.36	8.02	10.23
	Ĉ	0.79	2.95	5.55	7.92	10.02
	<u> </u>	0.05	0.05	T 20	0.05	10 50

광표백효과테스트 결과(백열전구 건조 테스트결과)

2.65 5.32 8.05 비교예 1의 입상세제 0.85 Ē 0.92 2.785.36 8.12 10.25 7.95 9.96 0.86 2.98 5.46 세제없이 물만으로 세척 0.72 1.16 2.33 3.48 4.78 않은 표 1의 0.61 2.06 3.99 6.17 8.27 첨가되지

<119> 상기 결과와 같이 수용성 광표백성분을 양이온성 계면활성제와 반응시켜 얻어진 소수성 착염은, 정치상태에서는 섬유와 반응하지 않다가, 실제 세탁과정에서는 섬유에 흡착되어 세탁 후의 일광건조과정에서 광표백효과를 발휘함을 알 수있다.

【발명의 효과】

<120> 본 발명은 광표백 성분과 양이온성 계면활성제와의 반응으로 생성된 착염을 포함하며, 보다 구체적으로는 광표백성분이 섬유의 올 속으로 염착되는 것을 억 제하면서도 일반적인 세탁 조건하에서는 균일하고 신속하게 용해되어 섬유에 대

1020020054938

한 흡착력이 강화된 세제조성물을 제공하므로 다양한 세탁 분야에서 유용하게 이용할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

수용성 음이온성 치환기를 가진 광표백 성분과 양이온성 계면활성제를 반응 시켜 얻어진, 염착얼룩 방지 세탁용 착염.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 수용성 음이온성 치환기를 가진 광표백 성분이 금속 포르피린류, 금속 프탈로시아닌류, 금속 나프탈로시아닌류 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 염착얼룩 방지 세탁용 착염.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 금속 프탈로시아닌류의 성분이 아연프탈로시아닌설포 네이트와 알루미늄 프탈로시아닌설포네이트인 것을 특징으로 하는 염착얼룩 방지 세탁용 착염.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 양이온성 계면활성제가 하기 화학식 1, 2, 3 또는 4의 화합물로 표시되는 4급 암모늄인 것을 특징으로 하는 염착얼룩 방지 세탁용착염.

< 화학식 1>

$$\begin{bmatrix} \mathsf{CH}_3 \\ \mathsf{R}_1 \mathsf{COOCH}_2 \mathsf{CH}_2 & \mathsf{---N} \mathsf{---R}_2 \\ \mathsf{R}_1 \mathsf{COOCH}_2 \mathsf{CH}_2 \end{bmatrix}^+ \mathsf{X}^-$$

(식중, R₁은 치환 또는 비치환된 탄소수 8~22개의 알킬기 또는 알케닐기이며, R₂는 치환 또는 비치환된 탄소수 1~4개의 알킬기이고, X는 할로겐원자, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 또는 메틸설페이트를 나타낸다) <화학식 2>

(식중, R₁ 및 X는 상기 정의한 바와 같다)

< 화학식 3>

$$\begin{bmatrix} R_4 \\ R_3 - N - R_5 \\ R_6 \end{bmatrix}^+ X^-$$

(식중, R_3 은 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 22개의 알킬기 또는 알케닐기이며, R_4 는 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 22개의 알킬기 또는 알케닐기이며, R_5 와 R_6 는 탄소수 1 내지 4개의 알킬기이며, X는 할로겐원자, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 또는 메틸설페이트를 나타낸다)

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 양이온성 계면활성제가 화학식 2의 구조를 갖는 1-메틸-1-[(스테로일아미도)에틸]-2-옥타데실-4,5-디하이드로이미다졸리늄 클로라이드, 1-메틸-1-[(올레일아미도)에틸]-2-올레일-4,5-디하이드로이미다졸리늄 메틸

설페이트, 1-메틸-1-[(탤로우아미도)에틸]-2-탤로우-4,5-이미다졸리늄 클로라이드, 1-메틸-1-[(팔미토일아미도)에틸]-2-옥타데실-4,5-디하이드로이미다졸리늄 클로라이드, 1-메틸-1-[(스테로일아미드)에틸]-2-옥타데실-4,5-디하이드로이미다 졸리늄 클로라이드 및 1-메틸-1-[(수소화탤로우아미도)에틸]-2-수소화탤로우 -4,5-이미다졸리늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 염착얼룩 방지 세탁용 착염.

【청구항 6】

제4항에 있어서, 상기 양이온성 계면활성제가 화학식 3의 구조를 갖는 탤로우 트리메틸 암모늄 클로라이드, 디탤로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디탤로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탤로우)디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탤로우)디메틸 암모늄 클로라이드, 디스테아릴디메틸암모늄클로라이드, 디이코실 디메틸 암모늄 클로라이드, 디도코실디메틸 암모늄 클로라이드, 디도코실디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화 탤로우)디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디핵사데실 디에틸 암모늄 마틸 설페이트, 디 핵사데실 디에틸 암모늄 클로라이드, 디핵사데실 디메틸 암모늄 아세테이트, 디 탤로우 디프로필 암모늄 포스파이트, 디탤로우 디메틸 암모늄 니트레이트, 및 디(코코넛-알킬)디메틸 암모늄 클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나이상인 것을 특징으로 하는 염착얼룩 방지 세탁용 착염.













